

## SZEMLE

### Oszlopkromatográfiai elméletek, s felhasználásuk a talajtani és agrokémiail kutatásokban

A kromatográfia fogalmkörébe általában azok a folyamatok tartoznak, amelyekben egy nagy felületű mozdulatlan álló fázis (szilárd anyag vagy szilárd vázon rögzített folyadékréteg) és egy áramló fluid fázis (mozgó fázis) kölcsönhatása folytán anyagleadás, anyagfelvétel történik. Mivel a fluid fázis a mozgékony anyagokat egyúttal haladásra kényszeríti, az álló fázis pedig azokat visszatartani igyekszik, a két ellentétes hatás eredőjeként a minőségileg különböző komponensek más-más sebességgel mozdulnak el. Így mind az álló fázis összetétele, mind a rendszerből távozó fluidum eredeti koncentráció-viszonyai megváltoznak.

Az anyageloszlást létrehozó erők és a fázisok halmazállapota alapján, a *kromatográfiai módszereket* az 1. táblázat szerint lehet csoportosítani.

*Megosztásos kromatográfiánál* a rendszer két oldószert tartalmaz. Az egyik a szilárd adszorbens felületén van rögzítve, így az álló fázis része, a másik oldószert pedig — az előbbivel nem elegyedő — mozgó fázis. Az anyagoknak e két oldószert fázis közötti eloszlására érvényes a Nernst-féle megosztási törvény. Az *adszorpció és ioncserés kromatográfiai* folyamatoknál csak egy oldószert, a fluid fázis szerepel (nincs másfajta folyadék rögzítve az adszorbens felületén).

1. táblázat

A kromatográfiai folyamatok csoportosítása az anyageloszlást létrehozó erők és a fázisok halmazállapota alapján

Álló fázis	Mozgó fázis	Szorpció folyamat	Kromatográfiai besorolás
1. Szilárd adszorbens	gáz folyadék	gázadszorpció folyadék adszorpció	adszorpció gázkromatográfia adszorpció oszlop- vagy vékonyréteg kromatográfia
2. Ioncserélő anyag	elektrolit	ionkicszerélődés	ioncserés kromatográfia
3. Folyadék	gáz folyadék	gázabszorpció megosztás	megosztásos gázkromatográfia megosztásos oszlop- és papírkromatográfia

A táblázat 2. csoportjában említett ionkicszerélődési reakciók sok szempontból hasonlónak tekinthetők az adszorpció jelenségeihez. A kettő között — mint ismeretes — a legjellemzőbb különbség az, hogy ionkicszerélődés esetén a két (folyékony és szilárd) fázis azonos töltésű ionjai kémiai egyenértékű mennyiségben helyet cserélnek, adszorpciónál viszont az álló fázis oldott anyagokat köt meg anélkül, hogy azok helyett más anyagokat juttatna

az oldatba. Gyakorlatban a két folyamat egyidejűleg végbemehet.

A talajban lejátszódó adszorpció és ionkicszerélődési jelenségek vizsgálatára az ioncserés kromatográfia, illetve az adszorpció oszlopkromatográfia törvényszerűségeinek alkalmazása látszik leginkább célravezetőnek, esetenként azonban a megosztásos oszlopkromatográfia felhasználása is eredményre vezethet.

## Az ioncserélő oszlop működése

Ha egy *A*-kationnal telített oszlopra egy másik (*B*) kationféleséget tartalmazó oldat kerül, az áramló oldat kationjai fokozatosan helyettesítik az ioncserélő anyagon eredetileg megkötött ionokat. Minthogy az átszivárgás az ionok ismétlődő adszorpcióját és deszorpcióját okozza, az ionkicszerélődés az oszlop tetejétől lefelé fokozatosan bekövetkezik.

Bizonyos oldatmennyiség átáramlása után, vagy meghatározott idő elteltével az oszlopban három zóna alakul ki (1. ábra).

I. A felső részen — kedvező esetben — valamennyi megkötött ion kicszerélődik az oldat ionjaira, így ez a réteg *telítődik* (telítési zóna).

II. *Átmeneti zóna, ionkicszerélődési (adszorpciós) zóna*, vagy munkaréteg, melyben mindkét ion együttesen előfordul. Az eredetileg jelenlevő *A*-ionok mennyisége a mélységgel (a zónán belül is) növekszik. Az ionok koncentrációját egy *S* alakú görbével lehet jellemezni.

III. Az átmeneti zóna alatt csak az *A*-ionok vannak jelen, a réteg *kicszerélhető kationösszetétele* változatlan.

A zónák felszínétől számított elhelyezkedését, vastagságát a kölcsönhatásba lépő kationok kötéseerőssége nagymértékben befolyásolja.

Az oszlopban bekövetkezett változások ábrázolására többféle lehetőség kínálkozik [11, 16] aszerint, hogy a „*c*” koncentráció, az „*I*” oszlophossz és a „*t*” idő közül melyiket tekintjük állandónak.

Meg kell említeni, hogy az ábrázolásnál koncentráció helyett iontörtet, móltörtet, vagy egyenérték-törtet (azaz dimenzió nélküli kifejezéseket) lehet használni. Az oszlop hossza helyett pedig oszloptérfogatot; az idő helyett — állandó áramlási sebesség esetén — a felöntött, vagy az átfolyt oldattérfogatot vehetjük koordinátaként.

Az oszlopban végbement változások jellemzése (2. ábra):

1. Az adszorbeált kationösszetételt megadhatjuk

- egyrészt úgy, hogy a kicszerélhető kationok koncentrációját *adott időpontban* ábrázoljuk az oszlop hosszának függvényében (izokronok),
- másrészt a megkötött kationok koncentrációját *adott mélységnél* a kicszerélő oldat (illetve az eluátum) különböző térfogatainak függvényében tüntetjük fel (izoplánok). Ha az áramlási sebesség konstans, akkor

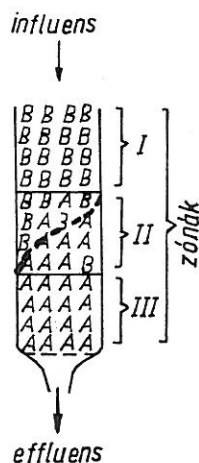
az adszorbeált kation—idő összefüggést lehet figyelembe venni.

2. Az átfolyó oldat összetételének változását az

c) *áttörési görbe* szemlélteti, mely tulajdonképpen a kifolyó oldat koncentrációja alapján szerkesztett izoplán.

3. Az adszorbeált kationok és a folyadékfázis kationjai közötti kapcsolatot pedig az

d) *adszorpciós izotermák* mutatják.



1. ábra  
Ionkicszerélődés oszlopban

A kicszerélődést, a kationcsere izoterma alakját jelentősen befolyásolja az, hogy a kicszerélő oldat kationjának adszorpciós képessége kisebb- vagy nagyobb-e, mint az oszlopot telítő kationé.

1. Ha az *A*-iont erősebben köti az oszlop mint a *B*-t, a megkötött kation kicszerélése és eltávolítása a rendszerből *eluációval* lehetséges (pl. *Ca*-ionnal telített oszlopra *Na*-oldat kerül).

2. Amikor a kicszerélő anyagot telítő *A*-kation kötéseerőssége kisebb, mint a rávitt oldat kationjéé (pl. *Na*-ionnal telített oszlopon *Ca*-tartalmú oldat áramlik át), a *B* „*kiszorítja*” az *A*-t. Az oszlopban végbemenő kationkicszerélődési reakciók különböző fázisait a 3. ábra szemlélteti. Az ábra felső részén az influens kation-koncentrációi és térfogatai, legalul pedig a *B*-ionok áttörési görbéi vannak feltüntetve.

Az oldat lefelé áramlása közben a kicszerélődési (adszorpciós) zóna is lefelé ha-

lad (*a* vázlat), de kisebb sebességgel mint ahogyan a folyadék áramlik. Egy későbbi időpontban, s nagyobb mennyiségű kicserélő oldat rávitele után (*b*) az oszlop felső része már telítődött, de a kilépő oldatban a kicserélő ion koncentrációja gyakorlatilag még mindig nulla. A *c*) ábránszerűen szemléltetett pillanat már azt az állapotot mutatja, amikor a zóna elérte az oszlop alját (a rendszer elérte az *áttörési pontot*), s az effluensben a kicserélő ionok koncentrációja hirtelen megnő, majd gyorsan tovább emelkedik, s a folyamat végén (*d*) gyakorlatilag eléri a beömlő oldat (influens)  $C_0$  koncentrációját.

Amennyiben az oszlopon gyengébben kötődő kationt, nálánál nagyobb adszorpciós energiájú ion cserél ki (kiszorítás), a kicserélődési zóna változatlan összetétellel kerül mind lejjebb. Ha viszont az oszlop a kísérlet kezdetén — a kicserélő oldatban levőnél — erősebben kötődő kationokat tartalmaz (elució), a rávitt oldat térfogatának növekedésével a kicserélődési zóna szélessége is nő, s az S-görbe mindinkább elnyúlik.

Az áttörési görbe alakját tehát első sorban az adszorpciós (ionkicserélődési) egyensúly természete, a fluidum áramlási sebessége, az influens koncentrációja, az adszorpciós folyamat sebessége és mechanizmusa, valamint az oszlop magassága befolyásolja.

A fenti jelenségeket leíró kromatográfiai elméletek felhasználásával lehetővé válik 1. a megkötött anyag mennyiségének számítása az oszlop hosszában, 2. ugyanazon alkotó koncentrációjának becslése az oszlop által visszatartott oldatban (folyadék fázis), s 3. a vizsgált alkotórész mennyiségének előrejelzése az effluensben.

### Elméleti megközelítések

Az ionkicserélődési folyamatok leírását egyrészt — az egyéb kromatográfiai elméleteknél alkalmazott szemlélethez igazodva — úgy kísérelték meg, hogy az oszlopon azonnali lokális egyensúlyok létrejöttét tételezték fel, több munkában viszont az ionsere sebességét, s az oszloponban fellépő egyéb hatásokat is figyelembe vették.

A fluid fázisban oldott anyagok adszorpciójának kvantitatív értékelésével WILSON [25] foglalkozott először. Az ideális oszlopot *végtelen kis vastagságú elméleti lapokból állónak tekinti*, s feltételezi, hogy az oldattal érintkező rétegekben az egyensúly rögtön beáll. Elméletét DE VAULT [21], WEISS [24], majd WALTER [23] fejlesztette tovább.

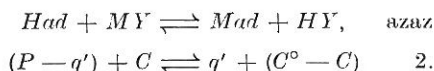
Az általuk levezetett összefüggések az alábbi parciális differenciál egyenletből származnak:

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial q_i}{\partial v}\right) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, m, 1.$$

ahol  $c_i$  = az  $i$ -edik oldott anyag koncentrációja az oldat fázisban az oszlop „ $l$ ” mélységénél; „ $v$ ” az adott rétegen átáramlott oldat térfogata; „ $q_i$ ” = az „ $i$ ”-edik komponens adszorbeált mennyisége.

DE VAULT [21] egyetlen adszorbeálódó anyagféleségre oldotta meg a problémát, s kvalitatíve tárgyalta több komponens együttes adszorpciójának feltételeit is. WEISS [24] szintén egy oldott anyag adszorpcióját vizsgálta, különböző adszorpciós izoterma típusok esetén. WALTER [23] pedig Wilson adszorpciós elméletét ionkicserélődésre alkalmazta, s egyénél több anyag megkötésének általános megoldásait is közli. Feltételezése szerint az oldott és adszorbeált anyagok kölcsönhatását kémiai egyensúlyok szabják meg.

Egyetlen anyagféleséget tartalmazó oldat (fluid fázis) esetén — de Vault alap-egyenletéből kiindulva — a következő általános reakció érvényes (23):



A „ $H$ ” és „ $M$ ” egyensúlyi megoszlását ki lehet fejezni a:

$$K = \frac{q' (C^o - C)}{C (P - q')} \quad 3.$$

összefüggéssel.

Az egyenletben alkalmazott jelölések kationkicserélődés esetén:

- $C^o$  = az oszlopra vitt oldat kationkoncentrációja, mgé/ml
- $v$  = a használt oldat térfogata, ml
- $C$  = az adszorbeálódó anyag ( $M$ ) koncentrációja az oldatban, az egyensúlyi állapot elérésekor, mgé/ml
- $P$  = az adszorbens kationkicserélő kapacitása az oszlop egységnyi vastagságú rétegében, mgé/cm
- $q'$  = az oldatból megkötött kation ( $M$ ) koncentrációja az adszorbensen, mgé/cm
- $K$  = egyensúlyi állandó

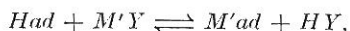
A  $q'$  és  $C$  függvénye lesz az „ $l$ ” oszlophossznak, s az adszorbeált anyag mennyisége a

$$q' = \frac{1}{1 - K} \sqrt{\frac{K P C^o v}{l}} - K P \quad 4.$$

egyenletből kiszámítható. A fenti kifejezés akkor érvényes, ha az oszlop eredetileg nem tartalmazott  $M$ -et. Az adszorbeált anyag mélység szerinti megoszlását a 4. ábra mutatja.

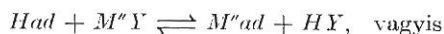
A  $K < 1$  esetekre a folyamatos görbe vonatkozik.  $K \geq 1$  esetén a „ $q$ ” diszkontinuus függvénye az „ $l$ ”-nek.

Ha a mozgó fázis eredetileg két adszorbeálódó komponenst tartalmaz, az egyensúlyra vezető folyamat



$$[P - (q'_1 + q'_2)] + C_1 \rightleftharpoons q'_1 + [C_1^o + C_2^o - (C_1 + C_2)] \quad 5.$$

illetve



$$[P - (q'_1 + q'_2)] + C_2 \rightleftharpoons q'_2 + [C_1^o + C_2^o - (C_1 + C_2)] \quad 6.$$

szerint alakul.

Néhány egyszerűsítő jelölés

$$\frac{q'}{Q} = y; \frac{C_{1,2}}{C_1^o + C_2^o} = n_{1,2}; \frac{lP}{C_1^o + C_2^o} = x$$

alkalmazásával az egyensúlyi konstansokat a következőképpen lehet definiálni:

$$K_1 = \frac{y_1 [1 - (n_1 + n_2)]}{n_1 [1 - (y_1 + y_2)]} \text{ és}$$

$$K_2 = \frac{y_2 [1 - (n_1 + n_2)]}{n_2 [1 - (y_1 + y_2)]}.$$

A két adszorbeált komponens koncentrációja az oszlop hosszában megadható az

$$y_1 = \frac{y_1^o}{1 - K_1} \left( \sqrt{\beta \frac{v}{x}} - K_1 \right) \quad 7/a.$$

illetve

$$y_2 = \frac{y_2^o}{1 - K_2} \left( \sqrt{\beta \frac{v}{x}} - K_2 \right) \quad 7/b.$$

egyenletekkel.

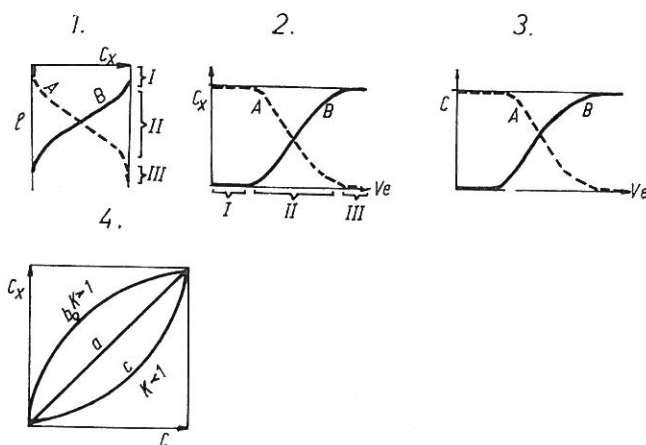
A képletekben  $\beta = K_1 n_1^o + K_2 n_2^o$ .

Két adszorbeált anyag esetén több lehetőség adódhat. WALTER [23] következő kombinációkkal foglalkozik:

1.  $K_1 < 1$ , és  $K_2 < 1$ , de  $K_2 > K_1$ , 2. a  $K_2 > 1$ ,  $K_1 < 1$ , 3.  $K_2 > K_1 \geq 1$ .

Több, mint két adszorbeálódó komponenst tartalmazó rendszer anyageloszlását is le lehet írni a fentihez hasonlóan.

Mivel valódi oszlopokban a meghatározott méretű szemesenagyság és a diffúzió zavaró tényezőként lépnek fel, a végtelen kis lapvastagság feltétele nem teljesül.



2. ábra

Az oszlopban végbemenő változások ábrázolása.  $l_x$  = kationkoncentráció az adszorbensen.  $C$  = kationkoncentráció az oldatban.  $l$  = az oszlop mélysége.  $Ve$  = az effluens térfogata. Az oszlopot eredetileg telítő  $A$ -kation adszorpciós izotermájának típusai: a) Lineáris izoterma. b) Domború izoterma (kedvező egyensúly). c) Homorú izoterma (kedvezőtlen egyensúly).  $K$  = a kationkicszerélődés egyensúlyi állandója. 1. Izokrón. 2. Izoplán. 3. Áttörési görbe. 4. Adszorpciós izoterma.

A zavaró tényezők részben kiküszöbölhetők meghatározott méretű lapvastagság feltételezésével. MARTIN és SYNGE [14] az oszlopot véges számú, egymás fölé helyezett egyenlő vastagságú lap (réteg) összegeként tekintik. A rétegek mindegyikében tökéletes egyensúlyi helyzet alakul ki, s az anyagátadás szerintük a megoszlási törvénynek engedelmessékedik. Amennyiben az oszlopból kioldandó anyag csak az oszlop tetején helyezkedik el, nagymennyiségű folyadék áthaladása után (amikor az anyag nagyszámú elméleti tányéron átmegy) a Bernoulli-féle eloszlás megközelíti a normál hibagörbét (5. ábra, a). A görbe maximuma az eluáló oldat térfogatának növekedésével lefelé fog haladni. Ha pedig az oldott anyag kezdetben egyenletesen oszlott el az oszlop teljes hosszában (5. ábra, b), a hibagörbét korrigálni kell a hiba függvényével (error function, jelölése:  $\text{erfc}$ ). Ebben az esetben azok a pontok, ahol a koncentráció az eredeti érték felére csökken (félérték pont) állandó sebességgel haladnak lefelé.

Ha az oszlop egy  $\Delta l$  vastagságú,  $\Delta v$  térfogatú szeletén, melyen előzőleg már áthaladt  $v$  térfogatú,  $C$  koncentrációjú oldat, egy újabb  $\Delta v$  oldatrészlet megy át, az anyagnemegmaradás elvének szem előtt tartásával levezethető az alábbi differenciál egyenlet:

$$\left(\frac{\partial f(c)}{\partial v}\right)_x + \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_v - k \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_v = 0 \quad 8.$$

ahol  $k$  = az elméleti lapvastagság fele.

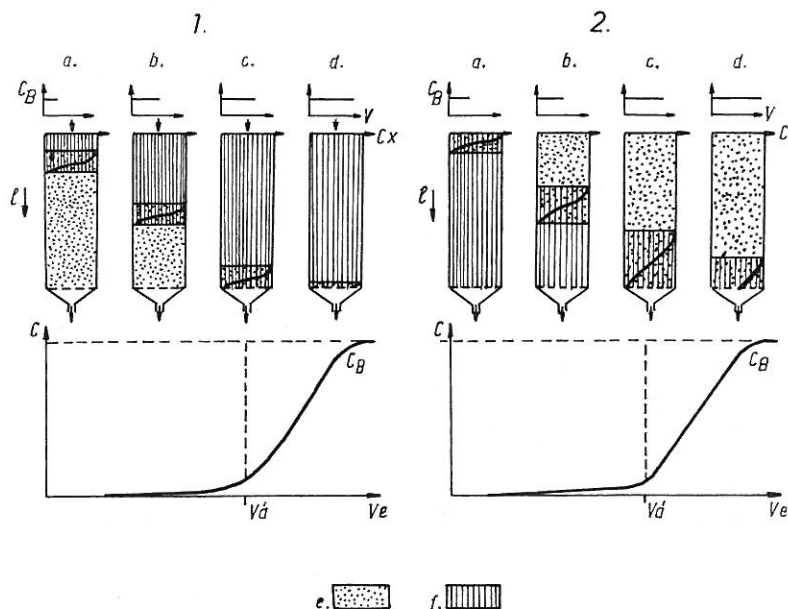
A 8. képlet, az először MARTIN és SYNGE [14] által leírt összefüggést mutatja, mely akkor érvényes, ha a helyi egyensúlyok kialakulnak, s a megoszlási izoterma lineáris.

Homogén sóprofilú oszlopok sótalanítására az alapegyenlet megoldását GLUECKAUF [9, 10] a következőképpen adja:

$$C = \frac{C^0}{2} \left[ \text{erfc} \frac{p-1}{\sqrt{2p}} \sqrt{N} - e^{2N} \text{erfc} \frac{p+1}{\sqrt{2p}} \sqrt{N} \right] \quad 9.$$

Jelölések:

- $C$  = a vizsgált anyag koncentrációja az oszlop (réteg) folyadék fázisában, mg/ml
- $C^0$  = a vizsgált anyag kezdeti koncentrációja az oszlop (réteg) folyadék fázisában, mg/ml
- $f(c)$  = az oszlopban (rétegben) levő összes anyagszám (oszlop-koncentráció), mg/g száraz anyag



3. ábra

Az ionkicszerelő zóna áthaladása az oszlopon. e) Kisebb kötési erősségű ion az oszlopban. f) Nagyobb kötési erősségű ion az oszlopban.  $V_e$  = az effluens térfogata.  $V_d$  = áttörési térfogat. 1. Kiszorítás. 2. Elució

- $v$  = az oszlopon átfolyó eluáló oldat térfogata, ml/cm<sup>2</sup>  
 $c$  =  $t_{fs} \cdot l$  = az oszlop egységnyi felületére eső adszorbens súlya, száraz anyag g/cm<sup>2</sup>  
 $t_{fs}$  = az adszorbens térfogatsúlya, száraz anyag g/cm<sup>3</sup>  
 $l$  = a vizsgált réteg vastagsága, cm  
 $\alpha$  = a folyadékkal töltött pórustér, ml/g száraz anyag  
 $2k$  = az elméleti rétegek vastagsága  
 $N$  = elméleti rétegek száma (elméleti tányérszám);  $N = l/2k$   
 $\bar{v}$  =  $\alpha \cdot t_{fs} \cdot l$  = a folyadékfázis térfogata egy adott mélységnél, ml/cm<sup>2</sup>  
 $p$  =  $\frac{v}{\bar{v}}$  = a kilúgzó oldat és az oszlop folyadékfázisának aránya

$$\operatorname{erfc} n = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^n e^{-u^2} du.$$

A hibafüggvény értékei egyes kézikönyvek táblázataiban [2, 13] megtalálhatók.

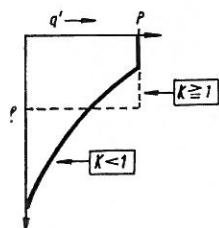
Ha az  $N$  érték nagy ( $N > 4$ ), a 9. egyenlet jobb oldalának második részé elhanyagolható, így gyakorlatilag a

$$C = \frac{C^0}{2} \operatorname{erfc} \frac{p-1}{\sqrt{2p}} \sqrt{N} \quad (10).$$

kifejezést lehet használni.

Az elmélet — megfelelő módosítások után — nem lineáris adszorpciós izoterma esetén is felhasználható [10, 20], gyakorlati alkalmazása azonban általában körülményes.

Az adszorbens oszlopokban lejátszódó jelenségek legáltalánosabb megközelítését THOMAS [17] adta. Az általa levezetett egyenletek (a kicserélő oldat ionjától kez-



1. ábra

Egy adszorbeált komponens megoszlása az oszlopon  $V$  oldatmennyiség átfolyása után [23]

detben mentes) oszlopban történő kation-kicserélődést a másodrendű reverzibilis kinetikai reakciók elvéről kiindulva közelítik meg. Elméletét HIESTER és VERMEULEN [12, 22] továbbfejlesztették és kiterjesztették olyan esetek vizsgálatára is, amikor kétféle kation van jelen mind az oszlopban, mind a rajta átfolyó oldatban. A kapott összefüggéseket HIESTER és VERMEULEN [12, 22] közleményei, valamint BOWER et al. [1] munkája alapján, az alábbiakban ismertetjük.

Eszerint az áramló folyadék és a szilárd álló fázis között lejátszódó kation-kicserélődést két parciális differenciál egyenlet jellemzi.

Egyrészt fennáll, hogy az oszlopon átfolyó oldat kationtartalmának mennyiségi változása (csökkenése) egyenlő ezen ionoknak a kicserélőn megkötött többletével, tehát érvényes a következő egyenlet

$$-\left(\frac{\partial C_A}{\partial t}\right)_r = t_{fs} \left(\frac{\partial q_A}{\partial r}\right)_l + f \left(\frac{\partial C_A}{\partial v}\right)_l \quad (13).$$

A másik egyenlet kifejezi az oldatban lévő és a megkötött ionok közötti arányt. Egyenlő vegyértékű kationokra alkalmazható az alábbi megközelítés

$$\left(\frac{\partial q_A}{\partial \tau}\right)_l = k_{kin} \left(C_A \cdot q_A - \frac{1}{K} q_A \cdot C_B\right) \quad (14).$$

Egyensúly esetén  $\partial q_A / \partial \tau = 0$ , s ekkor az összefüggés a tömeghatás-törvény egyenletéhez hasonló lesz.

A 13. és 14. kifejezések alapján néhány dimenzió nélküli paraméter definiálható, melyek a gyakorlati számítások elvégzését is lehetővé teszik.

Így:

$$t = k_{kin} \frac{[(K-1) \cdot (C_A)_0 + C^0] V - l \cdot f}{K R} \quad (15).$$

$$s = \frac{k_{kin} \cdot Q \cdot t_{fs} \cdot C^0}{(K-1) \cdot (C_A)_0^* + C^0} \cdot \left(\frac{l}{R}\right) \quad (16).$$

$$r = \frac{(K-1) \cdot (C_A)_0^* + C^0}{(K-1) \cdot (C_A)_0 + C^0} \quad (17).$$

$$\lambda = \frac{C_A - (C_A)_0^*}{(C_A)_0 - (C_A)_0^*} \quad (18).$$

$$\omega = \frac{q_A - (q_A)_0}{(q_A)_0^* - (q_A)_0} \quad (19).$$

A fenti összefüggéseket a 13. és 14. egyenletbe helyettesítve kapjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial t}\right)_s = \left(\frac{\partial \lambda}{\partial s}\right)_t \quad 20.$$

és

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial t}\right)_s = \lambda(1 - \omega) - r\omega(1 - \lambda) \quad 21.$$

HIESTER, VERMEULEN és OPLER [12, 22, cit. 1.] grafikus és numerikus megoldást közölnek a  $\lambda(r, s, t)$  és az  $\omega(r, s, t)$  értékeire.

Ha  $r$ -értéke nagy (azaz  $K < 1$ ), akkor a folyamat leírható az alábbi, 22. és 23. egyenletekkel, azaz

$$\lambda = \frac{r \sqrt{t/s} - \sqrt{r}}{(r - 1) \cdot \sqrt{t/s}} \quad 22.$$

illetve

$$\omega = \frac{1}{r - 1} \left( \sqrt{\frac{rt}{s}} - 1 \right) \quad 23.$$

Ilyen esetekben a megoldáshoz csak a  $t/s$  hányados ismerete szükséges, s a kapott értékek függetlenek a  $k_{kin}$  konstans értékeitől.

A 13–23. egyenletekben szereplő (eddig nem alkalmazott) jelölések:

$C_A, C_B = A$ , vagy  $B$  kationfajta koncentrációja a folyadékfázisban egy adott oszlopmélységnél, mgé/ml

$(C_A)^*_0 =$  az  $A$  kation kezdeti koncentrációja a folyadékfázisban, ugyanezen kation adszorbeált mennyiségével ( $q_A$ ) egyensúlyban, mgé/ml

$(C_A)_0 =$  az  $A$  kation koncentrációja az oszlopra kerülő oldatban (influenzban), mgé/ml

$C^0 =$  az influens össz. kationkoncentrációja, mgé/ml

$q_A, q_B = A$ , vagy  $B$  kation koncentrációja a kicserélő felületén az oszlop adott pontjánál, mgé/g

$(q_A)^*_0 =$  az  $A$  kation koncentrációja az adszorbeált fázisban, egyensúlyban a  $C_A$  koncentrációjú oldattal, mgé/g

$(q_A)_0 =$  az oszlopon eredetileg megkötött, kicserélhető  $A$  kation koncentrációja, mgé/g

$Q =$  az ioncserélő anyag kationkicserélő kapacitása, mgé/g

$f =$  a teljes oszloptérfogat oldattal feltöltött hányada, dimenzió nélküli mennyiség

$v =$  az oszlopra vitt oldat térfogata, ml/cm<sup>2</sup>

$R =$  a fluid fázis térfogati sebessége, ml/cm<sup>2</sup>/perc

$k_{kin} =$  ionkicserélődési arány konstans, ml/mgé/perc

$K =$  az ionkicserélődés egyensúlyi állandója, dimenzió nélkül

$r =$  egyensúlyi paraméter, dimenzió nélkül, ionkicserélődés esetén  $r = 1/K$

$s =$  oszlop-kapacitás paraméter, dimenzió nélkül

$t =$  oldat-kapacitás paraméter, dimenzió nélkül

$\lambda =$  az oldat fázis koncentrációviszony paramétere, dimenzió nélkül

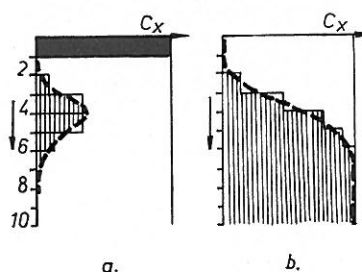
$\omega =$  koncentráció arány paraméter az adszorbeált fázisban, dimenzió nélkül

$\tau =$  idő, perc

Amikor kicserélhető formában megkötött kétegyértékű kationt egyvegyértékű ion helyettesít, az  $r$ -értéke megfelelően nagy lesz, s ha az oldat a kicserélő iont kezdetben nem tartalmazó homoionos oszlopra kerül; a  $(C_A)^*_0 = 0$ , és a  $(C_A)_0 = C_0$ . Így a  $\lambda$  kísérleti értéke  $C_A/C_0$ -ra egyszerűsödik, s az oldat elméleti  $\lambda$ -értéke a 22. egyenlettel számítható.

Az  $r$ -értékét ilyen esetekben kísérletileg meg lehet határozni az áttörési görbék segítségével (1, 6). Ellenkező irányú kicserélődésnél az  $r < 1$ , s szükségessé válik az exakt elméleti számítások alkalmazása [1, 11, 22].

Olyan esetekben, amikor eredetileg kétféle kation van megkötve az adszorbensen, s az oszlopra ugyanezen kationokat tartalmazó oldat hat, a különböző paraméterek számításánál a 15–19. összefüggések érvényesek.



5. ábra

Felső részén telített (a) és homogén sóeloszlású (b) oszlopok eluciója MARTIN és SYNGE szerint. 1–10 = az elméleti rétegek száma



### Talajtani és agrokémiai alkalmazások

Mivel a talaj olyan — ionkicszerélő és adszorpciós tulajdonságokkal rendelkező — porózus rendszer, melynek szilárd fázisa dinamikus kölcsönhatásban áll a különböző oldott anyagokat tartalmazó folyékony fázissal, kézenfekvő volt az a feltetelezés, hogy a talaj ionkicszerélődési és só-kilúgzási jelenségei, valamint a kromatográfiai oszlopokban végbemenő ilyen folyamatok sok tekintetben hasonlóak.

A használatos adszorbensek és ionkicszerélők azonban, amelyekre az elméleteket eredetileg kidolgozták, viszonylag jól meghatározható tulajdonságokkal rendelkező egynemű anyagok, ezért olyan bonyolult összetételű rendszerek esetén mint a talajok, a kromatográfiai elméletek alkalmazásának létjogosultságát szükséges volt kísérletileg is igazolni.

Az ezzel kapcsolatos munkákat — az elméletek áttekintésének sorrendjében — röviden a következőkben ismertetjük.

a) *Adszorpció és ionkicszerélődési egyensúlyi elméletek felhasználása.* RIBLE és DAVIS [15] bebizonyították, hogy egy fizikai és kémiai szempontból homogén talajban a kicserélhető kationok mélységszerinti eloszlására érvényesek a kromatográfia törvényszerűségei és a jelenség az általuk kiválasztott egyensúlyi elmélettel matematikailag leírható.

Kísérleteikben homokos agyagtalaj Ca-, Mg- és Na-homoionos formáját használva vizsgálták a Mg—Ca, Ca—Mg (szimmetrikus), valamint a Na—Ca, Ca—Na (nem szimmetrikus) kationkicszerélődési folyamatokat. A különböző oldatokkal egyensúlyba hozott oszlopok kicserélhető kationösszetételében bekövetkezett változások számításához a — DAVIS [3, 4] statisztikus termodinamikai elméletéből nyert kicserélődési konstanssal kombinált — de Vault elméletet alkalmazták.

Amikor az oszlopot telítő ion kötése erőssége nagyobb volt, mint a kicserélő oldat kationjéé (Mg—Ca és Na—Ca esere), a talaj felső rétegeiben jól megegyeztek az elméleti és a kísérleti adatok, az oszlop alsó harmadában viszont a kicserélő oldat kationjának adszorpcióját nagyobb mértékűnek találták, mint a számított értékek. Ellenkező esetben (Ca—Mg és Ca—Na esere) az előzőekhez viszonyítva nagyobb eltéréseket tapasztaltak.

Részünkről [6] megkíséreltük a de Vault elmélet felhasználását Na-sóoldattal egyensúlyba hozott talajoszlopok áttörési görbéinek számítására.

Meg kell jegyezni, hogy az elmélet csak

a két fázis tökéletes egyensúlyi állapotára és kizárólag két kation között lejátszódó kicserélődés vizsgálatára alkalmazható.

THOMAS és COLEMAN [18] a fenti elmélet továbbfejlesztéséből származó Walter-egyenlettel  $K$ -tartalmú műtrágyák mélységbeli eloszlását jellemezték. Ca-, Al- és Na-formára alakított talajt kezeltek KCl oldattal. A  $K$ —Ca és a  $K$ —Al kicserélődés ( $K < 1$ ) leírására a Walter-egyenlet általuk módosított formáját,  $K$ —Na kicserélődés esetén pedig az eredeti egyenletet használták. A mért és számított adatok között  $K$ —Al kicserélődés esetén mutatkozott legkisebb eltérés.

b) *A megoszlásos oszlopkromatográfia elvénél alkalmazása.* Tengervízzel elárasztott hollandiai talajok sótanulási folyamatát VAN DER MOLEN [19] Glueckauf kromatográfiai elmélete alapján írta le. A 9. egyenlettel számított értékek a mért adatokkal általában jól megegyeztek. DYER [5] azt találta, hogy az elmélet jobb eredményeket ad kis oszlopmélységek esetén. Mások [8] kimutatták, hogy a sók mozgására a folyadék áramlása hat leginkább, s a diffúzió szerepe viszonylag kicsi.

c) *A reakciókinetikai elmélet érvényességét bizonyító vizsgálatok.* BOWER et al. [1] a talajoszlopokból távozó oldat (effluens) összetételének számítására Hiester—Vermeulen egyenleteit találták legalkalmasabbnak. Tanulmányozták a Mg—Ca, s a Na—Ca kationpárok kicserélődésekor kapott áttörési görbéket homoionos, ill. két-kationos „keveréktalajok” esetén. Az elméleti és a kísérleti eredmények csaknem azonosak voltak.

Saját vizsgálataink során először a de Vault és a Hiester—Vermeulen elmélet alapján számított áttörési görbéket hasonlítottuk össze, a szikesedés szempontjából jelentős Na—Ca kation kicserélődés esetén [6]. Kísérleti feltételeink között mindkét elmélet kielégítő eredményt adott.

A továbbiakban egyrészt az áttörési görbe különböző szakaszainak megfelelő kicserélhető kationösszetételt kívántuk kísérletileg megállapítani [6], majd bizonyítottuk [7], hogy a reakciókinetikai elmélet alkalmas különböző térfogatú Na-sóoldattal kezelt talajoszlopok kicserélhető kationjainak, és a folyadék fázis kationkoncentrációjának (mélységtől függő) jellemzésére.

Az ismertetett kromatográfiai elméletek talajtani felhasználását bemutató eddigi eredmények arra engednek következtetni, hogy a módszer szélesebb körű alkalmazása, s egyes részfolyamatok értékeléséhez, s ezáltal a gyakorlati kérdések megoldásához is jelentős segítséget nyújthat.



## Irodalom

- [1] BOWER, C. A., GARDNER, W. R. & GOERTZEN, J. O.: Dynamics of cation exchange in soil columns. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **21**. 20–24. 1957.
- [2] CARSLAW, H. S. & JAEGER, J. C.: Conduction of heat in solids. Oxford. 1947.
- [3] DAVIS, L. E.: Ionic exchange and statistical thermodynamics. I. II. *J. Colloid Sci.* **5**. 71–79. 107–113. 1950.
- [4] DAVIS, L. E. & RIBLE, J. M.: Monolayers containing polyvalent ions. *J. Colloid Sci.* **5**. 81–83. 1950.
- [5] DYER, L. K.: Unsaturated flow phenomena in Panoche sandy clay loam as indicated by leaching of chloride and nitrate ions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **29**. 121–126. 1965.
- [6] FILEP, GY.: Nátrium-kalcium ionkicszerelődés dinamikája talajoszlopokban. *Agrokémia és Talajtan*. **18**. 383–394. 1969.
- [7] FILEP, GY.: Kromatográfiai elmélet alkalmazása Na-sóoldattal kezelt talajoszlopok kationeloszlásának leírására. *Agrokémia és Talajtan*. **20**. 157–162. 1971.
- [8] GARDNER, W. R. & BROOKS, R. H.: A descriptive theory of leaching. *Soil Sci.* **83**. 295–304. 1957.
- [9] GLUECKAUF, E.: Theory of chromatography. VI. *J. chem. Soc.* 3280–3285. 1949.
- [10] GLUECKAUF, E.: Ion exchange and its applications. *Soc. Chem. Ind. London*. 1954.
- [11] GRIESSBACH, R.: Austauschadsorption in Theorie und Praxis. *Akad. Verl. Berlin*. 1957.
- [12] HIESTER, N. K. & VERMEULEN, T.: Saturation performance of ion-exchange and adsorption columns. *Chem. Eng. Prog.* **48**. 505–516. 1952.
- [13] HODGMEN, C. D.: Handbook of chemistry and physics. *Chem. Rubber Publ. Co. Cleveland*. 1951.
- [14] MARTIN, A. J. P. & SYNGE, R. L. M.: A new form of chromatogram employing two liquid phases. *Biochem. J.* **35**. 1358–1368. 1941.
- [15] RIBLE, J. M. & DAVIS, L. E.: Ion exchange in soil columns. *Soil Sci.* **79**. 41–47. 1955.
- [16] SAMUELSON, O.: Ion exchangers in analytical chemistry. *Stockholm*. 1952.
- [17] THOMAS, H. C.: Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. Amer. Chem. Soc.* **66**. 1664–1666. 1944.
- [18] THOMAS, G. W. & COLEMAN, N. T.: A chromatographic approach to the leaching of fertilizer salts in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **23**. 113–116. 1959.
- [19] VAN DER MOLEN, W. H.: Desalinization of saline soils as a column process. *Soil Sci.* **81**. 19–27. 1956.
- [10] VAN DER MOLEN, W. H.: The exchangeable cations in soils flooded with sea water. *Publ. Staatsdrukkerij. Hague*. 1958.
- [21] VAULT DE, D.: Theory of chromatography. *J. Amer. Chem. Soc.* **65**. 532–540. 1943.
- [22] VERMEULEN, T. & HIESTER, N. K.: Ion-exchange and adsorption column kinetics with uniform partial presaturation. *J. Chem. Phys.* **22**. 96–101. 1954.
- [23] WALTER, J. E.: Multiple adsorption from solutions. *J. Chem. Phys.* **13**. 229–234. 1945.
- [24] WEISS, J.: On the theory of chromatography. *J. Chem. Soc. London*. 297–303. 1943.
- [25] WILSON, J. N.: A theory of chromatography. *J. Am. Chem. Soc.* **62**. 1583–1591. 1940.

FILEP GYÖRGY

Érkezett: 1971. augusztus 23.